

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-020161

(43)Date of publication of application : 23.01.1996

(51)Int.Cl.

B41M 5/00
B41J 2/01
C09D 11/00

(21)Application number : 06-179761

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 08.07.1994

(72)Inventor : TAKAHASHI KATSUHIKO
KURABAYASHI YUTAKA

(54) LIQUID COMPOSITION, INK SET AND IMAGE FORMING METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce the bleeding generated at the time of the formation of a color image on plain paper and to obtain a water-resistant image, in ink used in an ink jet recording method, by adding at least a cationic substance and polyamine.

CONSTITUTION: A liquid compsn. suitable as ink used in an ink jet recording method contains at least a cationic substance and also contains polyamine as an essential component. Polyamine is represented by formula $H_2N(CH_2CH_2NH)_nH$ (where n is 3-30). In a case providing the liquid compsn. as an ink set, one or more ink selected from a group consisting of respective color inks of yellow, magenta, cyan, black, red, blue and green and the liquid compsn. are contained and at least a water soluble dye containing an anionic group or at least an anionic compd. and pigment are added to each of the respective color inks.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-20161

(43) 公開日 平成8年(1996)1月23日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00		E		
B 4 1 J 2/01				
C 0 9 D 11/00	P S Z			
			B 4 1 J 3/ 04	1 0 1 Y
				1 0 1 Z
			審査請求 未請求 請求項の数13	F D (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平6-179761

(22) 出願日 平成6年(1994)7月8日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 高橋 勝彦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 倉林 豊

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54) 【発明の名称】 液体組成物、インクセット及びこれを用いた画像形成方法

(57) 【要約】

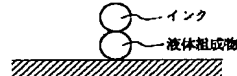
【目的】 普通紙に対するインクジェット記録を行う場合の課題である、良好な定着性を有しながら印字品位も良好であること、及び十分な画像濃度が得られベタ画像の均一性が高いこと、更に、カラー画像形成時における課題として、ブリーディングを防止すること、色再現性が良好であり高精細な画像が得られること、及び記録画像の耐水性を完全にすることの5点の問題の解決。

【構成】 少なくともカチオン性物質を含む液体組成物であって、ポリアミンが必須成分として含有されていることを特徴とする液体組成物、該液体組成物が用いられているインクセット及びこれを用いた画像形成方法。

(a) 液体組成物が記録媒体上に付与される



(b) インクの記録が行われる



(c) 液体組成物とインクが混合し、インク中の染料が同時に凝集する (この凝集は小さい)



(d) 凝集が大きくなる



(e) 固液分離し、溶剤のみ浸透する



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともカチオン性物質を含む液体組成物であって、ポリアミンが必須成分として含有されていることを特徴とする液体組成物。

【請求項2】 ポリアミンが下記一般式（I）で表わされる請求項1に記載の液体組成物。



（但し、 $n=3\sim 30$ ）

【請求項3】 カチオン性物質としてカチオン性界面活性剤が含有されている請求項1に記載の液体組成物。

【請求項4】 画像形成に供される請求項1に記載の液体組成物。

【請求項5】 イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、レッド、ブルー及びグリーンの各色インク群から選ばれる1種以上のインクと請求項1に記載の液体組成物とからなり、且つ各色インク中に、少なくともアニオン性基を含む水溶性染料が含有されているか又は少なくともアニオン性化合物と顔料とが含有されていることを特徴とするインクセット。

【請求項6】 イエロー、マゼンタ及びシアンの3色のインクが用いられている請求項5に記載のインクセット。

【請求項7】 イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの4色のインクが用いられている請求項5に記載のインクセット。

【請求項8】 液体組成物の表面張力が、各色インクの表面張力よりも低い請求項5に記載のインクセット。

【請求項9】 請求項1に記載の液体組成物を記録媒体上の画像形成領域又は画像形成領域とその近傍とに付着させる工程（A）と、少なくともアニオン性基を含む水溶性染料が含有されているインク又は少なくともアニオン性化合物と顔料とが含有されているインクを記録信号に従って吐出オリフィスから液滴として記録媒体に噴射する工程（B）とを含むことを特徴とする画像形成方法。

【請求項10】 工程（B）におけるインクの噴射をインクジェット記録方式により行う請求項9に記載の画像形成方法。

【請求項11】 工程（A）における液体組成物の記録媒体への付着をインクジェット方式により行う請求項9に記載の画像形成方法。

【請求項12】 工程（A）を工程（B）に先立って行う請求項9に記載の画像形成方法。

【請求項13】 工程（A）を工程（B）の後に行う請求項9に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、普通紙に対するカラー画像の形成において生じるブリーディングを低減し、耐水性のある画像を得る技術に関し、とりわけインクジェ

2

ット記録方式を利用した画像形成に最適に使用される液体組成物、該液体組成物を使用したインクセット、及びこれを用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方法は、インクの小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体にインクを付着させて記録を行うものである。特に、特公昭61-59911号公報、特公昭61-59912号公報、特公昭61-59914号公報において開示された、吐出エネルギー供給手段として電気熱変換体を用い、熱エネルギーをインクに与えて気泡を発生させることにより液滴を吐出させる方式のインクジェット記録方法によれば、記録ヘッドの高密度マルチオリフィス化を容易に実現することが出来、高解像度及び高品位の画像を高速で記録することが出来る。

【0003】しかしながら、従来のインクジェット記録方法に用いられるインクとしては、水を主成分とし、これに乾燥防止、ノズルの目詰まり防止等の目的でグリコール等の水溶性高沸点溶剤が含有されたものが一般的である為、このようなインクを用い普通紙に記録を行った場合には、十分な定着性が得られなかったり、記録紙表面における填料やサイズ剤の不均一な分布によると推定される不均一画像が発生する等の問題を生じていた。又、特にカラー画像を得ようとした場合には、ある色のインクが記録紙に定着する以前に複数の色のインクが次々と重ねられることから、異色の画像の境界部分で色が滲んだり、不均一に混ざり合っ（以下、この現象をブリーディングと呼ぶ）、満足すべき画像が得られないという問題があった。

【0004】これに対し定着性を高める手段として、特開昭55-65269号公報に、インク中に界面活性剤等の浸透性を高める化合物を添加する方法が開示されている。又、特開昭55-66976号公報には、揮発性溶剤を主体としたインクを用いることが開示されている。しかし、前者のインク中に界面活性剤等を添加する方法では、記録紙へのインクの浸透性が高まり、インクの定着性やブリーディングについてはある程度向上するものの、インク中の色材も記録紙の奥深くまで浸透してしまう為、画像濃度及び彩度が低下する等の不都合が生じる。その他、インクの横方向に対する広がりも発生し、その結果、エッジのシャープさが低下したり、解像度が低下したりする等の問題も発生した。一方、揮発性溶剤を主体としたインクを用いる後者の方法の場合には、上記した前者の場合と同様の不都合が生じるのに加え、記録ヘッドのノズル部での溶剤の蒸発による目詰まりが発生し易く、好ましくなかった。

【0005】更に、上述した問題を改善する為、インクの噴射に先だち、記録媒体上に予め画像を良好にせしめる液体を付着させておく方法が提案されている。例えば、特開昭63-29971号公報には、1分子あたり

3

2個以上のカチオン性基を有する有機化合物を含有する液体を記録媒体上に付着させた後、アニオン性の染料が含有されたインクで記録する方法が開示されている。

又、特開昭64-9279号公報には、コハク酸等を含有した酸性液体を記録媒体上に付着させた後、アニオン性染料が含有されたインクで記録する方法が開示されている。更に、特開昭64-63185号公報には、染料を不溶化させる液体をインクの記録に先だって付与するという方法が開示されている。

【0006】しかしながら、上記いずれの方法も染料自体の析出により画像の滲みや耐水性を向上させようとするものである為、前述したカラーインク間におけるブリーディング抑制効果が不十分であり、又、析出した染料が記録紙上で不均一に分布し易い為、記録紙のバルブ繊維に対する被覆性が悪く画像の均一感が低下することになる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、上記の実情に鑑み下記に挙げる5点の課題を解決する為になされたものである。即ち、普通紙に対するインクジェット記録を行う場合の課題として下記の2点が挙げられる。

- ① 良好な定着性を有しながら印字品位も良好であること。
 - ② 十分な画像濃度が得られ、ベタ画像の均一性が高いこと。
- 又、特に普通紙に対するカラー画像形成時には下記の3点が課題として挙げられる。
- ③ ブリーディングを防止すること。
 - ④ 色再現性が良好であり、高精細な画像が得られること。
 - ⑤ 記録画像の耐水性を完全にすること。

【0008】

【課題を解決する為の手段】上記の目的は、以下の本発明によって達成される。即ち本発明は、少なくともカチオン性物質を含む液体組成物であって、ポリアミンが必須成分として含有されていることを特徴とする液体組成物、該液体組成物が用いられているインクセット及びこれを用いた画像形成方法である。

【0009】

【作用】図に従って本発明にかかるカチオン性物質を含む液体組成物の機能について説明する。本発明にかかる液体組成物は、アニオン性化合物を含む、例えば、色材として染料を含むインクと共に用いた場合に、記録紙上或いは記録紙に浸透した位置でインクと混合されると、図9の(c)に示す様に、反応の第1段階として、液体組成物中に含まれているカチオン性物質のうちの低分子量の成分、例えばカチオン性界面活性剤と、インク中のアニオン性化合物とがイオンの相互作用により会合を起こし、インク中の染料が瞬間的に凝集し溶液相から分離

4

を起こす。

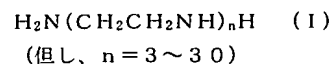
【0010】次に反応の第2段階として、アニオン性化合物と低分子量のカチオン性物質との会合体が、液体組成物中に含まれる高分子量の成分により吸着される為、会合で生じた凝集体のサイズが更に大きくなり(d)、記録紙の繊維間の隙間に入り込みにくくなる。その結果、固液分離し、液体部分のみが記録紙中に滲み込むことになる為(e)、印字品位の向上と定着性向上の両立が図られる。同時に、上述した様なメカニズムにより生成した、カチオン性物質の低分子量の成分とアニオン性化合物と更にカチオン性物質の高分子量の成分であるポリアミンとで形成される凝集体の粘性が大きくなり、液媒体の動きと共に移動することがないので、前述した従来のフルカラーの画像形成時の様に、隣接したドットが異色のインクで形成されていたとしても互いに混じり合う様なことはなく、ブリーディングも起こらない。又、上記凝集体は本質的に水不溶性である為、形成された画像の耐水性は完全なものとなる。又、ポリマーの遮蔽効果により形成された画像の耐光堅牢性も向上するという効果も有する。

【0011】

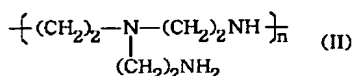
【好ましい実施態様】次に本発明の好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明にかかる液体組成物は、少なくともカチオン性物質を含む液体組成物であって、ポリアミンを必須成分として含有することを特徴とする。又、より好ましい態様としては、カチオン性物質としてカチオン性界面活性剤を少なくとも用いる。本発明にかかるインクセットは、上記の様な本発明にかかる液体組成物が用いられていることを特徴とし、好ましくは、液体組成物と共に使用される記録用の有色インクとして、少なくともアニオン性基を含む染料が含有されているインクか、又は少なくともアニオン性化合物と顔料とが含有されているインクを用いる。

【0012】本発明にかかる液体組成物の作用効果は上述した通りであり、液体組成物中に含まれる低分子量のカチオン性物質と、インクに含まれる少なくともアニオン性基を含む水溶性染料、又は顔料と共に用いられているアニオン性化合物がイオンの相互作用により先ず会合体を形成する。尚、この会合体の形成反応速度は極めて速い必要がある。

【0013】本発明にかかる液体組成物の構成成分について以下に説明する。本発明にかかる液体組成物の必須成分であるポリアミンの好ましい具体例としては、下記一般式(I)で表わされるエチレンアミン類や、一般式(II)で表わされるポリエチレンイミン、その他、スペルミジン、スペルミン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。



5



(但し、 $n=3\sim 20$)

【0014】本発明にかかる液体組成物を構成するカチオン性物質として特に好ましく使用されるカチオン性界面活性剤の具体例としては、下記に挙げるものが用いられる。例えば、1級、2級及び3級アミン塩型の化合物、具体的には、ラウリルアミン、ヤシアミン、ステア

10 リルアミン、ロジンアミン等の塩酸塩、酢酸塩等；第4級アンモニウム塩型の化合物、具体的には、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム等；ピリジニウム塩型化合物、具体的にはセチルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムブロマイド等；イミダゾリン型カチオン性化合物、具体的には2-ヘプタデセニル-ヒドロキシエチルイミダゾリン等；高級アルキルアミンのエチレンオキシド付加物、具体的にはジヒドロキシエチルス

20 テアリルアミン等が好ましい。

【0015】更に、本発明においては、その他、あるpH領域においてカチオン性を示す様な両性界面活性剤もカチオン性物質として好ましく使用される。具体的には例えば、アミノ酸型両性界面活性剤； $\text{R}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 型の化合物；ベタイン型の化合物、具体的には、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタイン等のカルボン酸塩型両性界面活性剤の他、硫酸エステル型、スルホン酸型、磷酸エステル型等の両性界面活性剤等が挙げられる。勿論これらの両性界面活性剤を使用する場合には、それらの等電点以下のpHになる様に本発明にかかる液体組成物を調整するか、この液体組成物が記録媒体上でインクと混合された際に、等電点以下のpHとなる様に調整するかのいずれかの方法をとる必要がある。尚、上記にはカチオン性物質として低分子量のカチオン性化合物の例を挙げたが、本発明で使用する事の出来るカチオン性物質は必ずしもこれらに限定されないことは言うまでもない。

30

【0016】本発明にかかる液体組成物中に含有される上記した様なカチオン性物質の量としては、重量基準で0.05~20重量%が好適な範囲であり、より好ましくは0.5~10重量%の範囲であるが、各々使用する物質の組み合わせにより、最適な範囲を決定する必要がある。水溶性のカチオン性界面活性剤の量としては、0.05~10重量%の範囲が好適である。

40

【0017】次に、本発明にかかる液体組成物を構成するその他の成分について具体的に述べる。無色又は淡色の本発明にかかる液体組成物は、上記したポリアミン及びカチオン性物質の他、通常、水、水溶性有機溶剤及びその他の適宜の添加剤とからなる。この際に使用される

50

6

水溶性有機溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、エタノール、イソプロピルアルコール、 n -ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の1価アルコール類の他、グリセリン、 N -メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-イミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルサルホキサイド等が好ましく用いられる。上記水溶性有機溶剤の含有量について特に制限はないが、液体組成物の全重量の5~60重量%、更に好ましくは、5~40重量%が好適な範囲である。

【0018】又、本発明にかかる液体組成物には更にこの他、必要に応じて粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、各種界面活性剤、酸化防止剤及び蒸発促進剤等の添加剤を適宜配合してもかまわない。界面活性剤の選択は、液体の記録媒体への浸透性を調整する上で特に重要である。本発明にかかる液体組成物は、無色であるのがより好ましいが、記録媒体上でインクと混合された際に、各色インクの色調を変えない範囲の淡色のものでもよい。更に、以上の様な液体組成物の各種物性の好適な範囲としては、25℃付近で、pHを3~12、好ましくは3~8、より好ましくは3~5とし、表面張力を10~60dyne/cm、より好ましくは10~40dyne/cmとし、粘度を1~30cps.としたものである。尚、後述するが、本発明にかかる液体組成物の表面張力は、該液体組成物と共に使用されるインクの表面張力よりも低い方が好ましい。

【0019】次に、本発明にかかるインクセットを構成するインクについて説明する。本発明で使用するインクは、色材としてアニオン性基を含有する水溶性染料を用いるか、又は色材として顔料を用いる場合には、アニオン性化合物を併用させたものを用いる。本発明で使用する上記の様なインクには、更にこれに、水、水溶性有機溶剤及びその他の成分、例えば、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤等が必要に応じて含まれる。

【0020】本発明で使用するアニオン性基を含有する水溶性染料としては、カラーインデックス(COLOR INDEX)に記載されている水溶性の酸性染料、直接染料、反応性染料であれば特に限定はない。又、カラーインデックスに記載のないものでも、アニオ

7

ン性基、例えば、スルホン基及びカルボキシル基等を有するものであれば特に制限はない。ここでいう水溶性染料の中には、溶解度のpH依存性があるものも当然に含まれる。

【0021】上記の様な色材として水溶性染料が含有されているインクに含有される水溶性有機溶剤としては、前記した無色又は淡色の本発明にかかる液体組成物に使用される水溶性有機溶剤を同様に用いることが出来る。又、これらの水溶性有機溶剤のインク中の含有量の好適な範囲についても同様とする。更に、インクの好適な物性範囲についても、液体組成物の場合と全く同様である。但し、インクの表面張力については、インクの表面張力を本発明にかかる液体組成物の表面張力よりも高くした方が、本発明にかかる画像形成方法を実施するにあたって有効な場合があり、好ましい。これは、この様に両者の表面張力を調整すれば、例えば、印字プロセス上、先に打ち込まれた液体組成物が、後から打ち込まれるインクの記録媒体上での濡れ性を均一にし得る効果を発揮する為であろうと考えられるが、その詳細は明らかではない。

【0022】本発明で使用するインクの色材として顔料を用いる場合には、顔料の量は、インク全重量に対して、重量比で1~20重量%、好ましくは2~12重量%の範囲で用いる。本発明において使用される顔料としては、具体的には、黒色のインクに使用されるものとしてカーボンブラックが挙げられるが、例えば、ファーンエス法、チャネル法で製造されたカーボンブラックであって、一次粒子径が15~40 μ m、BET法による比表面積が50~300m²/g、DBP吸油量が40~150ml/100g、揮発分が0.5~10%、pH値が2~9等の特性を有するものが好ましく用いられる。この様な特性を有する市販品としては、例えば、No. 2300、No. 900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、No. 2200B（以上三菱化成製）、RAVEN1255（以上コロンビア製）、REGAL400R、REGAL330R、REGAL660R、MOGUL L（以上キャボット製）、Color Black FW1、COLOR Black FW18、Color Black S170、Color Black S150、Printex 35、Printex U（以上デグッサ製）等があり、いずれも好ましく使用することが出来る。

【0023】又、イエローのインクに使用される顔料としては、例えば、C. I. Pigment Yellow 1、C. I. Pigment Yellow 2、C. I. Pigment Yellow 3、C. I. Pigment Yellow 13、C. I. Pigment Yellow 16、C. I. Pigment Yellow 83等が挙げられ、マゼンタのイン

8

クに使用される顔料としては、例えば、C. I. Pigment Red 5、C. I. Pigment Red 7、C. I. Pigment Red 12、C. I. Pigment Red 48 (Ca)、C. I. Pigment Red 48 (Mn)、C. I. Pigment Red 57 (Ca)、C. I. Pigment Red 112、C. I. Pigment Red 122等が挙げられ、シアンのインクに使用される顔料としては、例えば、C. I. Pigment Blue 1、C. I. Pigment Blue 2、C. I. Pigment Blue 3、C. I. Pigment Blue 15:3、C. I. Pigment Blue 16、C. I. Pigment Blue 22、C. I. Vat Blue 4、C. I. Vat Blue 6等が挙げられるが、これらに限られるものではない。又、以上の他、本発明の為に新たに製造された顔料も勿論使用することが可能である。

【0024】又、顔料を使用する場合にインク中に含有させる分散剤としては、水溶性樹脂ならどの様なものでも使用することが出来るが、重量平均分子量が1,000~30,000の範囲のものが好ましく、更に好ましくは、3,000~15,000の範囲のものが好ましく使用される。この様な分散剤として、具体的には、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族アルコールエステル等、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、アクリルアミド、及びその誘導体等から選ばれた少なくとも2つ以上の単量体（このうち少なくとも1つは親水性単量体）からなるブロック共重合体、或いはランダム共重合体、グラフト共重合体、又はこれらの塩等が挙げられる。或いは、ロジン、シェラック、デンプン等の天然樹脂も好ましく使用することが出来る。これらの樹脂は、塩基を溶解させた水溶液に可溶であり、アルカリ可溶型樹脂である。尚、これらの顔料分散剤として用いられる水溶性樹脂は、インク全重量に対して0.1~5重量%の範囲で含有させるのが好ましい。

【0025】特に、上記した様な顔料が含有されているインクの場合には、インク全体が中性又はアルカリ性に調整されていることが好ましい。この様なものとすれば、顔料分散剤として使用される水溶性樹脂の溶解性を向上させ、長期保存性に一層優れたインクとすることが出来るので好ましい。但し、この場合、インクジェット記録装置に使われている種々の部材の腐食の原因となる場合があるので、好ましくは、7~10のpH範囲とするのが望ましい。この際に使用されるpH調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチ

ウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸物等の無機アルカリ剤、有機酸や鉱酸等が挙げられる。上記した様な顔料及び分散剤である水溶性樹脂は、水性液媒体中に分散又は溶解される。

【0026】本発明で使用する顔料が含有されたインクにおいて好適な水性液媒体は、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒であり、水としては種々のイオンを含有する一般の水ではなく、イオン交換水（脱イオン水）を使用するのが好ましい。

【0027】水と混合して使用される水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；*N*-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジン等が挙げられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でもジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましい。

【0028】上記した様な水溶性有機溶剤のインク中の含有量は、一般的にはインク全重量の3~50重量%の範囲とし、好ましくは3~40重量%の範囲とする。又、使用される水の含有量としては、インク全重量の10~90重量%、好ましくは30~80重量%の範囲とする。

【0029】又、本発明で使用する顔料が含有されたインクは、上記の成分の他に、必要に応じて所望の物性値を持つインクとする為に、界面活性剤、消泡剤、防腐剤等を適宜に添加することが出来る。又、色材として上記顔料の他に前記した様な水溶性染料等を適宜添加することも出来る。又、前記と同様に、顔料が含有されているインクを用いる場合も、インクの表面張力が本発明にかかる液体組成物の表面張力よりも大きい方が好ましい為、インク中に含有させる界面活性剤等によりインクの

表面張力をその様に調整するのが好ましい。

【0030】上記した様な顔料が含有されたインクの作成方法としては、始めに、分散剤としての水溶性樹脂及び水が少なくとも含有された水性媒体に顔料を添加し、攪拌した後、後述の分散手段を用いて分散を行い、必要に応じて遠心分離処理を行って所望の分散液を得る。次に、この分散液にサイズ剤、及び、上記で挙げた様な適宜に選択された添加剤成分を加え、攪拌して本発明で使用するインクとする。

【0031】尚、分散剤として前記した様なアルカリ可溶型樹脂を使用する場合には、樹脂を溶解させる為に塩基を添加することが必要であるが、この際の塩基類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミンメチルプロパノール、アンモニア等の有機アミン、或いは水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩基が好ましく使用される。

【0032】又、顔料が含有されているインクの作成方法においては、顔料を含む水性媒体を攪拌し分散処理する前に、プレミキシングを30分間以上行うのが効果的である。即ち、この様なプレミキシング操作は、顔料表面の濡れ性を改善し、顔料表面への分散剤の吸着を促進することが出来る為、好ましい。

【0033】上記した顔料の分散処理の際に使用される分散機は、一般に使用される分散機なら、如何なるものでもよいが、例えば、ボールミル、ローミル及びサンドミル等が挙げられる。その中でも、高速型のサンドミルが好ましく使用され、この様なものとしては、例えば、スーパーミル、サンドグラインダー、ビーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノミル、パールミル及びコボルミル（いずれも商品名）等が挙げられる。

【0034】又、顔料が含有されているインクをインクジェット記録方法に使用する場合には、耐目詰り性等の要請から、最適な粒度分布を有する顔料が用いられるが、所望の粒度分布を有する顔料を得る方法としては、分散機の粉碎メディアのサイズを小さくすること、粉碎メディアの充填率を大きくすること、処理時間を長くすること、吐出速度を遅くすること、粉碎後フィルターや遠心分離機等で分級すること及びこれらの手法の組合せ等の手法が挙げられる。

【0035】本発明において、顔料を含有するインクを使用する場合には、インク中に上記で説明した各種成分の他に、アニオン性の界面活性剤或いはアニオン性の高分子物質等、アニオン性化合物を添加するのが好ましい。特に、分散剤としてアニオン性化合物が用いられていない場合には、この様なアニオン性物質を添加することが必須である。この際の添加量としては、0.05~10重量%、好ましくは0.2~5重量%とする。又、両性界面活性剤をその等電点以下のpHに調整して含有させるのも好ましい態様である。この際に使用されるアニオン性界面活性剤の例としては、カルボン酸塩型、硫

11

酸エステル型、スルホン酸塩型、燐酸エステル型等、一般に使用されているものをいずれも好ましく使用することが出来る。又、アニオン性高分子の例としては、アルカリ可溶型の樹脂、具体的には、ポリアクリル酸ソーダ、或いは高分子の一部にアクリル酸を共重合したもの等を挙げることが出来るが、勿論、これらに限定されない。

【0036】本発明にかかる画像形成方法について説明するが、本発明にかかる画像形成方法は、上記した様な液体組成物を記録媒体上の画像形成領域、又は画像形成領域とその近傍とに付着させる工程（A）と、少なくともアニオン性基を含む染料が含有されているインク、又は少なくともアニオン性化合物と顔料が含有されているインクを記録信号に従って吐出オリフィスから液滴として記録媒体に噴射する工程（B）とを含むことを特徴とする。

【0037】上記した画像形成方法に使用される記録媒体としては、特に限定されるものではなく、従来から使用されている、コピー用紙、ポンド紙等のいわゆる普通紙が好適に使用される。勿論、インクジェット記録用に特別に作成されたコート紙やOHP用透明フィルムも好適に使用される。更に、一般の上質紙や光沢紙にも好適に使用することが出来る。

【0038】本発明にかかる画像形成方法としては、前記した本発明にかかる液体組成物とインクとが記録媒体上で共存する状態となればいずれのものでもよく、従って、液体組成物とインクのいずれを先に記録媒体上に付与するかは問題ではない。尚、本発明でいう画像形成領域とは、インクのドットが付着する領域のことであり、画像形成領域の近傍とは、インクのドットが付着する領域の外側の1～5ドット程度離れた領域のことを指す。

【0039】液体組成物を記録媒体上に付着せしめる方法としては、例えば、スプレーやローラー等によって記録媒体の全面に付着せしめる方法も考えられるが、更に好ましくは、インクが付着する画像形成領域、或いは画像形成領域とその画像形成領域の近傍にのみを選択的に均一に液体組成物を付着せしめることの出来るインクジェット方式により行うのが好ましい。又、この際には、種々のインクジェット記録方式を用いることが出来るが、特に好ましいのは、熱エネルギーによって発生した気泡を用いて液滴を吐出する方式である。液体組成物を記録媒体に付着せしめてから、インクを記録媒体上に付着させるまでの時間については特に制限されるものではないが、好ましくは、ほぼ同時或いは数秒以内にインクを記録媒体上に付着させるのが好ましい。

【0040】次いで、本発明にかかる画像形成方法に好ましく用いられる記録装置について説明する。本発明においては、記録ヘッドのインクに記録信号を与え、発生した熱エネルギーにより液滴を吐出するインクジェット

12

記録方式が好ましく用いられる。この様な装置の主要部である記録ヘッドの構成を、図1、図2及び図3に示す。

【0041】ヘッド13はインクを流路を形成したガラス、セラミック、又はプラスチック等と感熱記録に用いられる発熱抵抗体を有する発熱ヘッド15（図ではヘッドが示されているが、これに限定されるものではない）とを接着して得られる。発熱ヘッド15は酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1、17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性のよい基板20よりなっている。インク21は吐出オリフィス22まで来ており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。

【0042】ここで、電極17-1、17-2に電気信号が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカスが吐出し、オリフィス22より記録液滴24となり、被記録材25に向かって飛翔する。図3には図1に示したノズルを多数並べた記録ヘッドの概略図を示す。該記録ヘッドは多数の流路を有するガラス板等27と図1において説明したものと同様の発熱ヘッド28を密着して作られる。尚、図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-B線での断面図である。

【0043】図4に、該ヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の1例を示す。図4において、61はワイピング部材としてのブレードで、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カレンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッドによる記録領域に隣接した位置に配置され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。前記ブレード61、キャップ62、吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61、及び吸収体63によってインク吐出口面に水分、塵等の除去が行われる。

【0044】65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行う為のキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67とよう動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモータ68によって駆動されるベルト69と接続（図示せず）している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。51は被記録材を挿入する為の給紙部、52はモータ（図示せず）により駆動される紙送りローラーである。これらの構成によって記録へ

13

ッドの吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行するにつれて、排紙ローラー53を配した排紙部へ排紙される。

【0045】上記構成において記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、ヘッド回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出口面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘ

ッドの移動経路中に突出する様に移動する。
【0046】記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は前記したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。前記の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりではなく、記録ヘッドが記録の為に記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われ

る。
【0047】図5は、ヘッドにインク供給部材、例えばチューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで40は供給用インクを収容したインク収容部、例えばインク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針（図示せず）を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44は廃インクを受容する吸収体である。インク収容部としては、インクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが好ましい。本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、前記の如きヘッドとインクカートリッジが別体となったものに限らず、図6に示す如きそれらが一体となったものも好適に用いられる。

【0048】図6において、70は記録ユニットであって、この中にインクを収容したインク収容部、例えばインク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収

液体組成物Aの成分

- ・ペンタエチレンヘキサミン
- ・チオジグリコール
- ・水

【0052】（インクIの作製）次に、下記の成分を混合し、更にボアサイズが0.22 μ mのメンブレンフィルター（商品名：フロロポアフィルター、住友電工製）にて加圧濾過して、アニオン性基を含む染料が含有され

イエローインクY1

- ・C. I. ダイレクトイエロー142

14

体の材料としては、例えばポリウレタンを用いることが出来る。72は記録ユニット内部を大気に連通させる為の大気連通口である。この記録ユニット70は、図4で示す記録ヘッドに変えて用いられるものであって、キャリッジ66に対し着脱自在になっている。尚、本発明に使用する記録装置において、上記ではインクに熱エネルギーを作用させてインク液滴を吐出するインクジェット記録装置を例に挙げたが、そのほか圧電素子を使用するピエゾ方式のインクジェット記録装置でも同様に利用出来る。

【0049】さて、本発明の記録方法を実施する場合には、例えば、前記図3に示した記録ヘッドを5つキャリッジ上に並べた記録装置を使用する。図7はその一例である。81、82、83、84はそれぞれイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各色のインクを吐出する為の記録ヘッドである。又、85は無色の液体組成物を吐出するヘッドである。該ヘッドは前記した記録装置に配置され、記録信号に応じて、各色のインクを吐出する。又、液体組成物はそれに先立ち、少なくとも各色のインクが記録紙に付着する部分にあらかじめ付着させておく。図7では記録ヘッドを5つ使用した例を示したが、これに限定されるものではなく、図8に示した様に1つの記録ヘッドでイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、無色の液体を液流路を分けて行う場合も好ましい。もちろん、無色の液体とインクの記録順が、上記した順序と逆になる様なヘッドの配置をとってもよい。

【0050】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示して、本発明を更に具体的に説明する。尚、文中「部」及び「%」とあるのは、特に断りのない限り全て重量基準とする。又、顔料インクの分散剤の重量平均分子量は、スチレンポリマーを標準としたGPC法により測定し、分散体の平均粒径は、動的光散乱法によって測定した。

【0051】実施例1

先ず、下記の成分を混合溶解した後、更にボアサイズが0.22 μ mのメンブレンフィルター（商品名：フロロポアフィルター、住友電工製）にて加圧濾過した後、NaOHでpHを5.0に調整し、本実施例の無色の液体組成物であるAを得た。

- 10部
- 10部
- 80部

ているイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色インクY1、M1、C1、B1を得た。このY1、M1、C1及びB1を記録液Iとする。

2部

15	16
・チオジグリコール	10部
・アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	0.05部
・水	87.95部

【0053】

マゼンタインクM1

・C. I. アシッドレッド-289	2.5部
・チオジグリコール	10部
・アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	0.05部
・水	87.95部

【0054】

10

シアンインクC1

・C. I. アシッドブルー9	2.5部
・チオジグリコール	10部
・アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	0.05部
・水	87.95部

【0055】

ブラックインクB1

・C. I. フードブラック-2	4.0部
・チオジグリコール	10部
・アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	0.05部
・水	84.95部

【0056】上記の様にして得られた本実施例の無色の液体組成物AとインクIを用いて本発明にかかるインクセットを構成し、PPC用紙（キヤノン製）に記録を行った。使用したインクジェット記録装置としては、図4に示したのと同様の記録装置を用い、図7に示した5つの記録ヘッドを用いてカラー画像を形成した。この際、液体組成物Aを先打ちして先ず記録紙上に付着させ、その後インクIを付着させた。ここで用いた記録ヘッドは、360dpiの記録密度を有し、駆動条件として、駆動周波数5kHzとした。又、1ドットあたりの吐出体積は、イエロー、マゼンタ及びシアンインク、更に無色の液体組成物については夫々45plのヘッドを使用し、ブラックインクについては1ドットあたり80

plのヘッドを使用した。尚、これらの記録条件は以下に述べる染料を含むインクを使用した場合の実施例及び比較例を通じて同一である。又、印字テストの際の環境条件は、25℃/55%RHに統一してある。

【0057】実施例2

下記の成分からなる本実施例の無色の液体組成物Bと、実施例1で使用したと同様の染料を色材としたインクIを用いて本発明にかかるインクセットを構成し、実施例1と同様の条件で、PPC用紙（キヤノン製）に記録を行った。本実施例においても、無色の液体組成物Bを先打ちして先ず記録紙上に付着させた後、インクIを付着させて印字記録を行った。

液体組成物Bの成分

・トリエチレンペンタミン	10部
・塩化ベンザルコニウム	1部
・チオジグリコール	10部
・水	79部

【0058】実施例3

下記の成分からなる本実施例の無色の液体組成物Cと、実施例1で使用したと同様の染料を色材としたインクIを用いて本発明にかかるインクセットを構成し、実施例

40

1と同様の条件で、PPC用紙（キヤノン製）に記録を行った。本実施例においても、無色の液体組成物Cを先打ちして先ず記録紙上に付着させた後、インクIを付着させて印字記録を行った。

液体組成物Cの成分

・トリエチレンペンタミン	10部
・ラウリルトリメチルアンモニウムアンモニウムクロライド	1部
・チオジグリコール	10部
・水	79部

【0059】実施例4

下記の成分からなる本実施例の無色の液体組成物Dと、

50

実施例1で使用したと同様の染料を色材としたインクIを用いて本発明にかかるインクセットを構成し、実施例

17

1と同様の条件で、PPC用紙(キヤノン製)に記録を行った。本実施例においても、無色の液体組成物Dを先

液体組成物Dの成分

- ・ヘキサエチレンヘプタミン
- ・セチルトリメチルアンモニウムクロライド
- ・チオジグリコール
- ・水

【0060】実施例5

下記に述べる様にして、夫々顔料とアニオン性化合物とを含むイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色インク、Y2、M2、C2及びB2を得た。このY2、M2、C2及びB2をインクIIとし、実施例1で使用した無色の液体組成物Aと共に、本実施例のインクセットを構成した。このインクセットを用い、PPC用紙(キヤノン製)に記録を行った。本実施例においては、無色の液体組成物Aを先打ちして先ず記録紙上に付着させた後、インクIIを付着させて印字記録を行った。ここで用いた記録ヘッドは、360dpiの記録密度を有し、駆動条件としては、駆動周波数5kHzとした。又、1ドットあたりの吐出体積は、イエロー、マゼンタ及びシアンインク、更に無色の液体組成物については夫々45plのヘッドを使用し、ブラックインクについては1ドットあたり60plのヘッドを使用した。尚、これらの記

カーボンブラック分散体の組成

- ・P-1水溶液(固形分20%)
- ・カーボンブラック Mogul L(キャブラック製)
- ・グリセリン
- ・エチレングリコールモノブチルエーテル
- ・イソプロピルアルコール
- ・水

次に、上記で得られた分散体を十分に攪拌して顔料が含有されたインクジェット用のブラックインクB2を得た。最終調製物の固形分は、約10%であった。

【0063】イエローインクY2

アニオン系高分子P-2(スチレン-アクリル酸-メチルメタアクリレート、酸価280、重量平均分子量1

イエロー分散体の組成

- ・P-2水溶液(固形分20%)
- ・C. I. ピグメントイエロー180(ノバパームイエロー PH-G、ヘキスト製)
- ・トリエチレングリコール
- ・ジエチレングリコール
- ・エチレングリコールモノブチルエーテル
- ・イソプロピルアルコール
- ・水

【0065】上記で上記で得られたイエロー分散体を十分に攪拌して、顔料が含有されたインクジェット用のイエローインクY2を得た。最終調製物の固形分は、約10%であった。

【0066】シアンインクC2

18

打ちして先ず記録紙上に付着させた後、インクIを付着させて印字記録を行った。

5部

1. 5部

10部

83. 5部

録条件は以下に述べる顔料を含むインクを使用した場合の実施例を通じて同一である。又、印字テストの際の環境条件は、25℃/55%RHに統一してある。

【0061】(インクIIの作製)

ブラックインクB2

アニオン系高分子P-1(スチレン-メタクリル酸-エチルアクリレート、酸価400、重量平均分子量6,000、固形分20%の水溶液、中和剤:水酸化カリウム)を分散剤として用い、以下に示す材料をバッチ式縦型サンドミル(アイメックス製)に仕込み、1mm径のガラスビーズをメディアとして充填し、水冷しつつ3時間分散処理を行った。分散後の粘度は9cps、pHは10.0であった。この分散液を遠心分離機にかけ粗大粒子を除去し、重量平均粒径100nmのカーボンブラック分散体を作製した。

【0062】

40部

24部

15部

0. 5部

3部

135部

1,000、固形分20%の水溶液、中和剤:ジエタノールアミン)を分散剤として用い、以下に示す材料を用いて、ブラックインクB2の作製の場合と同様に分散処理を行い、重量平均粒径103nmのイエロー分散体を作製した。

【0064】

35部

24部

10部

10部

1. 0部

0. 5部

135部

ブラックインクB2の作製の際に使用したアニオン系高分子P-1を分散剤として用い、以下に示す材料を用いて、前記したカーボンブラック分散体の場合と同様の分散処理を行い、重量平均粒径120nmのシアン分散体を作製した。

19	シアン色分散体の組成	20
	・ P-1 水溶液 (固形分 20%)	30 部
	・ C. I. ピグメントブルー 15 : 3 (ファストゲンブルー FGF、大日本インキ化学)	24 部
	・ グリセリン	15 部
	・ ジエチレングリコールモノブチルエーテル	0.5 部
	・ イソプロピルアルコール	3 部
	・ 水	135 部

【0067】上記で得られたシアン色分散体を十分に攪拌して、顔料が含有されたインクジェット用のシアンインク C2 を得た。最終調製物の固形分は、約 9.6% であった。

【0068】マゼンタインク M2

	マゼンタ色分散体の組成	
	・ P-1 水溶液 (固形分 20%)	20 部
	・ C. I. ピグメントレッド 122 (大日本インキ化学)	24 部
	・ グリセリン	15 部
	・ イソプロピルアルコール	3 部
	・ 水	135 部

【0069】上記で得られたマゼンタ色分散体を十分に攪拌して、顔料が含有されたインクジェット用のマゼンタインク M2 を得た。最終調製物の固形分は、約 9.2% であった。

【0070】実施例 6

実施例 5 で使用した顔料が含有されているインク II と、実施例 2 で使用した無色の液体組成物 B とで本実施例のインクセットを構成し、これを用いて実施例 1 と同様の条件で、PPC 用紙 (キャノン製) に記録を行った。本実施例においては、無色の液体組成物 B を先打ちして先ず記録紙上に付着させた後、インク II を付着させて印字記録を行った。

【0071】実施例 7

実施例 5 で使用した顔料が含有されているインク II と、実施例 3 で使用した無色の液体組成物 C とで本実施例のインクセットを構成し、これを用いて実施例 1 と同様の条件で、PPC 用紙 (キャノン製) に記録を行った。本実施例においては、無色の液体組成物 C を先打ちして先ず記録紙上に付着させた後、インク II を付着させて印字記録を行った。

【0072】実施例 8

実施例 5 で使用した顔料が含有されているインク II と、実施例 4 で使用した無色の液体組成物 D とで本実施例のインクセットを構成し、これを用いて実施例 1 と同様の条件で、PPC 用紙 (キャノン製) に記録を行った。本実施例においては、無色の液体組成物 D を先打ちして先ず記録紙上に付着させた後、インク II を付着させて印字記録を行った。

【0073】実施例 9

染料を色材として用いたインク I と実施例 1 で使用した無色の液体組成物 A とを用いて、本実施例のインクセッ

ブラックインク B2 の作製の際に使用したアニオン系高分子 P-1 を分散剤として用い、以下に示す材料を用いて、前記したカーボンブラック分散体の場合と同様の分散処理を行い、重量平均粒径 115 nm のマゼンタ色分散体を作製した。

トとし、先ずインク I を記録紙に付着させて、無色の液体組成物 A を後打ちする以外は実施例 1 と同様にして、印字記録を行った。

【0074】実施例 10

染料を色材として用いたインク I と実施例 2 で使用した無色の液体組成物 B とを用いて、本実施例のインクセットとし、先ずインク I を記録紙に付着させて、無色の液体組成物 B を後打ちする以外は実施例 1 と同様にして、印字記録を行った。

【0075】実施例 11

染料を色材として用いたインク I と実施例 3 で使用した無色の液体組成物 C とを用いて、本実施例のインクセットとし、先ずインク I を記録紙に付着させて、無色の液体組成物 C を後打ちする以外は実施例 4 と同様にして、印字記録を行った。

【0076】実施例 12

染料を色材として用いたインク I と実施例 4 で使用した無色の液体組成物 D とを用いて、本実施例のインクセットとし、先ずインク I を記録紙に付着させて、無色の液体組成物 D を後打ちする以外は実施例 1 と同様の条件

で、印字記録を行った。

【0077】実施例 13

顔料を色材として用いたインク II と実施例 5 で使用した無色の液体組成物 A とを用いて、本実施例のインクセットとし、先ずインク II を記録紙に付着させて、無色の液体組成物 A を後打ちする以外は実施例 1 と同様の条件で、印字記録を行った。

【0078】実施例 14

顔料を色材として用いたインク II と実施例 6 で使用した無色の液体組成物 B とを用いて、本実施例のインクセットとし、先ずインク II を記録紙に付着させて、無色の液

21

体組成物Bを後打ちする以外は実施例1と同様の条件で、印字記録を行った。

【0079】実施例15

顔料を色材として用いたインクIIと実施例7で使用した無色の液体組成物Cとを用いて、本実施例のインクセットとし、先ずインクIIを記録紙に付着させて、無色の液体組成物Cを後打ちする以外は実施例1と同様の条件で、印字記録を行った。

【0080】実施例16

顔料を色材として用いたインクIIと実施例8で使用した無色の液体組成物Dとを用いて、本実施例のインクセットとし、先ずインクIIを記録紙に付着させて、無色の液体組成物Dを後打ちする以外は実施例1と同様の条件で、印字記録を行った。

【0081】比較例1

実施例1で使用した無色の液体組成物Aを使用しなかったことを除いては、実施例1と全く同様の条件で印字記録を行った。

【0082】

【評価】実施例1～実施例16及び比較例1で得られた夫々の記録画像について、下記の評価方法及び評価基準で評価を行った。

1. 画像濃度

ベタ画像を無色の液体組成物とブラックインクとを用いて形成し、12時間放置後の反射濃度を反射濃度計マクベスRD915（マクベス社製）にて測定した。評価基準は以下の通りである。

◎；反射濃度が、1.30以上

○；反射濃度が、1.25以上1.30未満

△；反射濃度が、1.15以上1.25未満

×；反射濃度が、1.15未満

【0083】2. 定着性

無色の液体組成物とイエロー及びマゼンタインクとを用いて、レッドのベタ画像を形成した後、別の白紙をその自重で記録画像の上に重ね、紙の裏側に記録した画像の転写がなくなり地汚れが発生しなくなるまでの時間を、記録の終了時を時間ゼロとしてこれを基準に測定し、定着性の尺度とした。評価基準は、以下の通りである。

◎；定着性が20秒未満

○；定着性が20秒以上30秒未満

△；定着性が30秒以上40秒未満

×；定着性が40秒以上

【0084】3. 文字品位

22

無色の液体組成物とブラックインクとを用いて、ブラックの英数文字を印字し、目視にて評価した。フェザリングが殆ど目立たないものを◎とし、フェザリングがやや目立つが実用上問題ないレベルのものを○とし、それ以下のレベルのものについては×とした。

【0085】4. ブリーディング

キヤノン製カラーバブルジェットプリンターBJC-820Jの印字モードA（2Pass、片方向印字）と同じ印字モードで、無色の液体組成物とイエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各色インクのベタ部を隣接して印字し、各色の境界部でのブリーディングの程度を目視により観察した。ブリーディングが殆ど発生していないものを◎とし、ブリーディングがやや発生しているが実用上問題ないレベルあるものを○とし、それ以外のレベルのものは×とした。

【0086】5. 耐水性

イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各色インクのベタ画像を印字し、1時間放置した後、水温20℃の水道水中へ5分間浸漬した。その後、水中から取り出し、濾紙を軽く押し当てて記録画像表面の水分を取り、そのまま風乾した。耐水性試験前の画像濃度（OD値）と耐水性試験後のOD値から、耐水性試験後の残存OD率を百分率で表わして耐水性の尺度とした。イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックのうち、耐水性の最も低いものを耐水性評価結果とした。耐水性評価基準は、以下の通りである。

◎；残存OD率が80%以上

○；残存OD率が70%以上80%未満

×；残存OD率が70%未満

尚、上記の評価の際の無色の液体組成物の記録媒体への付着領域は、インクの画像形成領域と同一領域であり、印字のデューティは無色の液体組成物及びインクのどちらも全て100%である。更に印字方向は片方向である。

【0087】上記した評価項目について実施例1～実施例16及び比較例1で得られた画像についての評価結果を表1に記載する。表1から明らかな様に、実施例では、定着性、文字品位、画像濃度、ブリーディング及び耐水性共に良好な画像が得られたのに対し、比較例1では、低濃度で文字品位が劣る画像しか得られず、しかも画像の耐水性にも劣っていた。

【0088】表1：評価結果

	画像濃度	定着性	文字品位	ブリーディング	耐水性
実施例 1	○	○	○	○	○
実施例 2	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 3	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 4	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 5	◎	○	◎	○	◎
実施例 6	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 7	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 8	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 9	○	◎	○	○	○
実施例 10	◎	◎	○	○	◎
実施例 11	◎	◎	○	○	◎
実施例 12	◎	◎	○	○	◎
実施例 13	◎	◎	◎	○	◎
実施例 14	◎	◎	◎	○	◎
実施例 15	◎	◎	◎	○	◎
実施例 16	◎	◎	◎	○	◎
比較例 1	◎	△	○	×	×

【0089】実施例 17

実施例 1 で使用した無色の液体組成物と、実施例 1 で使用したインク 1 中のイエロー、マゼンタ及びシアンの色を使用して、全て 100% デューティでベタ画像を記録し、いわゆるプロセスブラックを形成した。印字した条件は全て実施例 1 と同一にした。この時の画像濃度、

【0090】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明によれば、特に、普通紙に対するカラーインクジェット記録を行った場合に、高速定着性でありながら高印字品位であり十分な画像濃度が得られ、且つベタ画像の均一性も高く、ブリードレスで色再現性が良好な高精細な画像が得られ、しかも以上の様な優れた画像が耐水性を完全に満足し得る優れたインクジェット記録画像が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】インクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図である。

【図 2】インクジェット記録装置のヘッド部の横断面図である。

【図 3】インクジェット記録装置のヘッド部の外観斜視図である。

【図 4】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【図 5】インクカートリッジの縦断面図である。

【図 6】記録ユニットの斜視図である。

【図 7】本発明の実施例で使用した複数の記録ヘッドが配列した記録部を示した斜視図である。

【図 8】本発明に使用する別の記録ヘッドの斜視図である。

【図 9】本発明にかかる画像形成方法を示す概念図である。

【符号の説明】

- 13 : ヘッド
- 14 : インク溝
- 15、28 : 発熱ヘッド
- 16 : 保護膜
- 17 : アルミニウム電極
- 18 : 発熱抵抗体層
- 19 : 蓄熱層
- 20 : 基板
- 21 : インク
- 22 : 吐出オリフィス (微細孔)
- 23 : メニスカス
- 24 : インク小滴
- 25 : 被記録材
- 26 : マルチ溝
- 27 : ガラス板
- 40 : インク袋
- 42 : ゴム製の栓

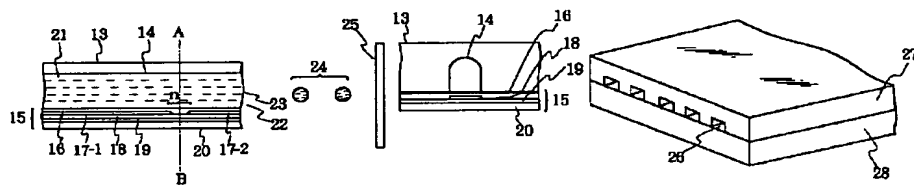
25

- 44 : インク吸収体
- 45 : インクカートリッジ
- 51 : 給紙部
- 52 : 紙送りローラー
- 52 : 排紙ローラー
- 61 : ブレード
- 62 : キャップ
- 63 : インク吸収体
- 64 : 吐出回復部
- 65 : 記録ヘッド
- 66 : キャリッジ
- 67 : ガイド軸
- 68 : モーター
- 69 : ベルト
- 70 : 記録ユニット

【図 1】

【図 2】

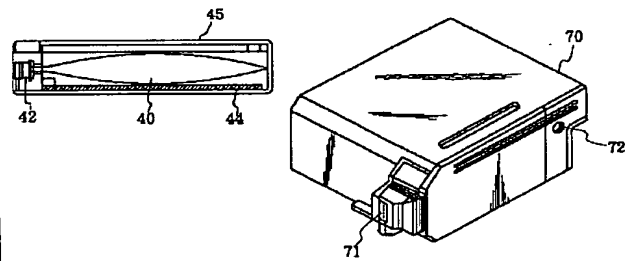
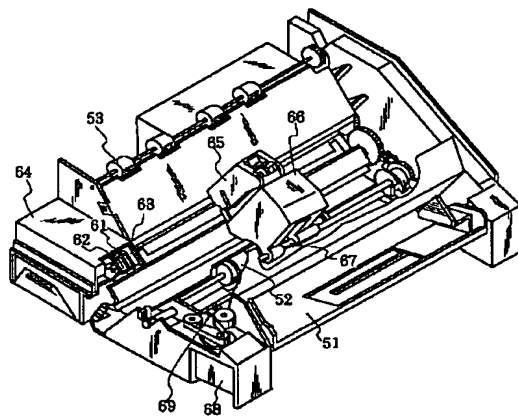
【図 3】



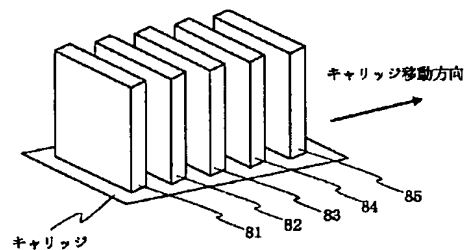
【図 4】

【図 5】

【図 6】



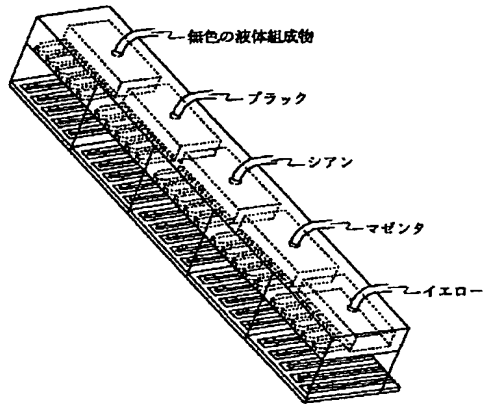
【図 7】



26

- 71 : ヘッド部
- 72 : 大気連通口
- 13 ヘッド
- 15、28 発熱ヘッド
- 21 インク
- 25 記録媒体
- 40 インク袋
- 44 インク吸収体
- 45 インクカートリッジ
- 10 61 ワイピング部材
- 65 記録ヘッド
- 66 キャリッジ
- 70 記録ユニット
- 71 ヘッド部
- 72 大気連通孔

【図8】

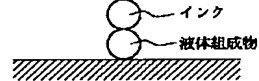


【図9】

(a) 液体組成物が記録媒体上に付与される



(b) インクの記録が行われる



(c) 液体組成物とインクが混合し、インク中の染料が瞬時に凝集する (この凝集は小さい)



(d) 凝集が大きくなる



(e) 固液分離し、溶剤のみ浸透する

